

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international**



**(43) Date de la publication internationale
7 février 2002 (07.02.2002)**

PCT

**(10) Numéro de publication internationale
WO 02/09891 A1**

**(51) Classification internationale des brevets⁷ : B05D 7/24,
7/00, C23C 16/04**

**(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SIDEL
[FR/FR]; Avenue de la patrouille de France, Octeville-sur-Mer, B.P. 204, F-76053 Le Havre Cedex (FR).**

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/02368

(72) Inventeurs; et

(22) Date de dépôt international : 20 juillet 2001 (20.07.2001)

**(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BELDI,
Nasser [DZ/FR]; Sidel, B.P. 204, F-76053 Le Havre Cedex (FR). ADRIANSENS, Eric [BE/FR]; Sidel, B.P. 204, F-76053 Le Havre Cedex (FR).**

(25) Langue de dépôt :

français

(74) Mandataire : SILORET, Patrick; Sidel, Service Propriété Industrielle, B.P. 204, F-76053 Le Havre Cedex (FR).

(26) Langue de publication :

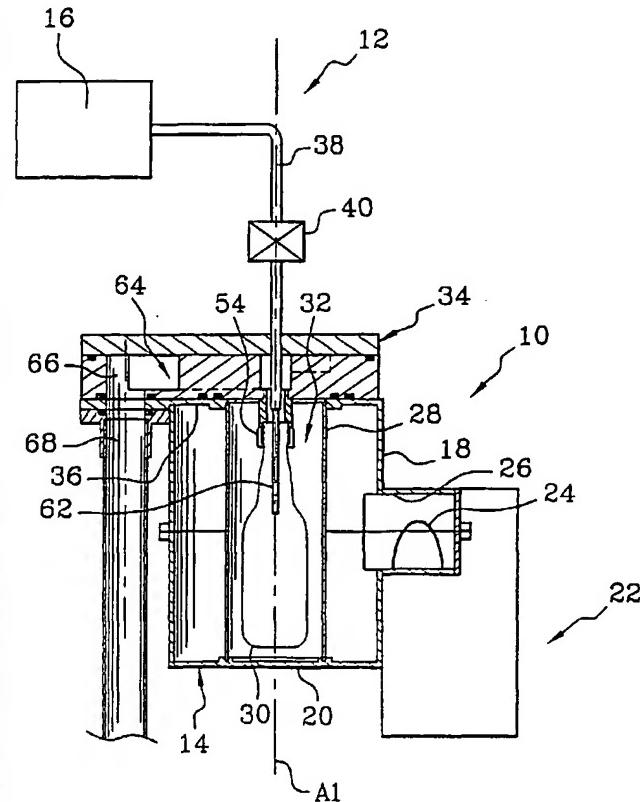
français

**(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,**

[Suite sur la page suivante]

(54) Titre: PLASMA DEPOSITED BARRIER COATING COMPRISING AN INTERFACE LAYER, METHOD FOR OBTAINING SAME AND CONTAINER COATED THEREWITH

(54) Titre : REVETEMENT BARRIÈRE DEPOSE PAR PLASMA COMPRENANT UNE COUCHE D'INTERFACE, PROCEDE D'OBTENTION D'UN TEL REVETEMENT ET RECIPIENT AINSI REVETU



(57) Abstract: The invention concerns in particular a method using a low pressure plasma for depositing a barrier coating on a substrate to be treated, wherein the plasma is obtained by partial ionisation, under the action of an electromagnetic field, of a reaction fluid injected under low pressure in a treating zone. The method is characterised in that it comprises at least a step which consists in depositing on the substrate an interface layer which is obtained by bringing to plasma state a mixture comprising at least an organosilicon compound and a nitrogenous compound, and a step which consists in depositing, on the interface layer, a barrier layer, essentially consisting of a silicon oxide of formula SiO_x.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte notamment à un procédé mettant en oeuvre un plasma à faible pression pour déposer un revêtement barrière sur un substrat à traiter, du type dans lequel le plasma est obtenu par ionisation partielle, sous l'action d'un champ électromagnétique, d'un fluide réactionnel injecté sous faible pression dans une zone de traitement, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une étape consistant à déposer sur le substrat une couche d'interface qui est obtenue en portant à l'état de plasma un mélange comportant au moins un composé organosilicé et un composé azoté, et une étape consistant à déposer, sur la couche d'interface, une couche barrière, composée essentiellement d'un oxyde de silicium de formule SiO_x.

WO 02/09891 A1



DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

- (84) **États désignés (régional)** : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- *avec rapport de recherche internationale*
- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

REVETEMENT BARRIERE DEPOSE PAR PLASMA COMPRENANT UNE COUCHE D'INTERFACE, PRO-
CEDE D'OBTENTION D'UN TEL REVETEMENT ET RECIPIENT AINSI REVETU

5 L'invention concerne le domaine des revêtements barrières en couche mince déposés en mettant en œuvre un plasma à faible pression. Pour obtenir de tels revêtements, un fluide réactionnel est injecté sous faible pression dans une zone de traitement. Ce fluide, lorsqu'il est porté aux pressions utilisées, est généralement gazeux. Dans la zone de 10 traitement, un champ électromagnétique est instauré pour porter ce fluide à l'état de plasma c'est-à-dire pour en provoquer une ionisation au moins partielle. Les particules issues de ce mécanisme d'ionisation peuvent alors se déposer sur les parois de l'objet qui est placé dans la zone de traitement.

15 Les dépôts par plasmas à basse pression, aussi appelé plasmas froids, permettent de déposer des couches minces sur des objets en matière plastique sensible à la température tout en garantissant une bonne adhésion physico-chimique du revêtement déposé sur l'objet.

20 Une telle technologie de dépôt est utilisée dans diverses applications. L'une de ces applications concerne le dépôt de revêtements fonctionnels sur des films ou des récipients, notamment dans le but de diminuer leur perméabilité aux gaz tels que l'oxygène et le dioxyde de carbone.

25 Notamment, il est récemment apparu qu'une telle technologie pouvait être utilisée pour revêtir d'un matériau barrière les bouteilles en plastique destinées à conditionner des produits sensibles à l'oxygène, tels que la bière et les jus de fruits, ou des produits carbonatés tels que les sodas.

30 Le document WO99/49991 décrit un dispositif qui permet de recouvrir la face interne ou externe d'une bouteille en plastique avec un revêtement barrière.

35 Le document US-A-4.830.873 décrit un revêtement qui est utilisé pour ses propriétés de résistance à l'abrasion. Ce revêtement est un oxyde de silicium de formule générale SiO_x dans lequel x est compris entre 1.5 et 2. Pour améliorer l'adhésion du SiO_x sur le substrat plastique ce document propose de déposer une couche d'un composé SiOxCyHz obtenu en portant à l'état de plasma un organosiloxane en l'absence d'oxygène, puis à faire

varier progressivement la composition de cette couche d'adhésion en diminuant progressivement la quantité de carbone et d'hydrogène, ceci en incorporant progressivement de l'oxygène dans le mélange porté à l'état de plasma.

5 Des essais ont montré que cette couche d'adhésion était aussi utile lorsque le revêtement contenant du SiOx était utilisé pour diminuer la perméabilité d'un substrat polymère. Toutefois, les résultats obtenus avec la couche d'adhésion SiOxCyHz, bien que meilleurs que ceux obtenus avec un revêtement monocouche de SiOx, restent moins bons que ceux obtenus 10 avec d'autres revêtements barrières aux gaz tels que les dépôts de carbone amorphe hydrogéné. Il faut en effet noter que, dans le document US-A-4.830.873, la fonction du revêtement était une fonction anti-abrasive. Ainsi, le mécanisme de diffusion d'un gaz au travers des différentes couches du revêtement n'avait pas été pris en compte.

15 L'invention a donc pour but de proposer un nouveau type de revêtement optimisé pour obtenir des propriétés barrières de très haut niveau.

Dans ce but, l'invention propose tout d'abord un procédé mettant en œuvre un plasma à faible pression pour déposer un revêtement barrière 20 sur un substrat à traiter, du type dans lequel le plasma est obtenu par ionisation partielle, sous l'action d'un champ électromagnétique, d'un fluide réactionnel injecté sous faible pression dans une zone de traitement, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une étape consistant à déposer 25 sur le substrat une couche d'interface qui est obtenue en portant à l'état de plasma un mélange comportant au moins un composé organosilicé et un composé azoté, et une étape consistant à déposer, sur la couche d'interface, une couche barrière, composée essentiellement d'un oxyde de silicium de formule SiOx.

Selon d'autres caractéristiques de ce procédé selon l'invention :

- 30 - le composé azoté est de l'azote gazeux ;
- le mélange utilisé pour déposer la couche d'interface comporte en outre un gaz rare qui est utilisé comme gaz porteur pour provoquer l'évaporation du composé organosilicé ;
- l'azote est utilisé comme gaz porteur pour provoquer l'évaporation 35 du composé organosilicé ;

- l'épaisseur de la couche d'interface est comprise entre 2 et 10 nanomètres ;
 - la couche barrière est obtenue par dépôt par plasma à basse pression d'un composé organosilicé en présence d'un excès d'oxygène ;
- 5 - le composé organosilicé est un organosiloxane ;
- la couche barrière présente une épaisseur comprise entre 8 et 20 nanomètres ;
 - les étapes s'enchaînent en continu de telle sorte que, dans la zone de traitement, le fluide réactionnel demeure à l'état de plasma lors de la
- 10 transition entre les deux étapes ;
- le procédé comporte une troisième étape au cours de laquelle la couche barrière est recouverte d'une couche protectrice de carbone amorphe hydrogéné ;
 - la couche protectrice présente une épaisseur inférieure à 10
- 15 nanomètres ;
- la couche protectrice est obtenue par dépôt par plasma à basse pression d'un composé hydrocarboné ;
 - le substrat est constitué d'une matière polymère ; et
 - le procédé est mis en œuvre pour déposer un revêtement barrière
- 20 sur la face interne d'un récipient en matière polymère.

L'invention concerne aussi un revêtement barrière déposé sur un substrat par plasma à basse pression, caractérisé en ce qu'il comporte une couche barrière, composée essentiellement d'un oxyde de silicium de formule SiO_x, et en ce que, entre le substrat et la couche barrière, le revêtement comporte une couche d'interface qui est composée essentiellement de silicium, de carbone, d'oxygène, d'azote et d'hydrogène.

- Selon d'autres caractéristiques du revêtement selon l'invention :
- la couche d'interface qui est obtenue en portant à l'état de plasma
- 30 un mélange comportant au moins un composé organosilicé et un composé azoté ;
- le composé azoté est de l'azote gazeux ;
 - l'épaisseur de la couche d'interface est comprise entre 2 et 10 nanomètres ;
- 35 - la couche barrière est obtenue par dépôt par plasma à basse pression d'un composé organosilicé en présence d'un excès d'oxygène ;

- le composé organosilicé est un organosiloxane ;
 - la couche barrière présente une épaisseur comprise entre 8 et 20 nanomètres ;
 - la couche barrière est recouverte d'une couche protectrice de carbone amorphe hydrogéné ;
 - la couche protectrice présente une épaisseur inférieure à 10 nanomètres ;
 - la couche protectrice est obtenue par dépôt par plasma à basse pression d'un composé hydrocarboné ;
- 10 - le revêtement est déposé sur un substrat en matière polymère.

L'invention concerne aussi un récipient en matière polymère, caractérisé en ce qu'il est recouvert sur au moins une de ses faces d'un revêtement barrière du type décrit plus haut. Ce récipient est revêtu d'un revêtement barrière par exemple sur sa face interne et il peut s'agir d'une bouteille en polyéthylène téréphtalate.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui suit pour la lecture de laquelle on se reportera à la figure unique.

On a illustré sur la figure une vue schématique en coupe axiale d'un exemple de réalisation d'un poste de traitement 10 permettant la mise en œuvre d'un procédé conforme aux enseignements de l'invention. L'invention sera ici décrite dans le cadre du traitement de récipients en matière plastique. Plus précisément, on décrira un procédé et un dispositif permettant de déposer un revêtement barrière sur la face interne d'une bouteille en matériau plastique.

Le poste 10 peut par exemple faire partie d'une machine rotative comportant un carrousel animé d'un mouvement continu de rotation autour d'un axe vertical.

Le poste de traitement 10 comporte une enceinte externe 14 qui est réalisée en matériau conducteur de l'électricité, par exemple en métal, et qui est formée d'une paroi cylindrique tubulaire 18 d'axe A1 vertical. L'enceinte 14 est fermée à son extrémité inférieure par une paroi inférieure de fond 20.

A l'extérieur de l'enceinte 14, fixé à celle-ci, on trouve un boîtier 22 qui comporte des moyens (non représentés) pour créer à l'intérieur de l'enceinte 14 un champ électromagnétique apte à générer un plasma. En

l'occurrence, il peut s'agir de moyens aptes à générer un rayonnement électromagnétique dans le domaine UHF, c'est-à-dire dans le domaine des micro-ondes. Dans ce cas, le boîtier 22 peut donc renfermer un magnétron dont l'antenne 24 débouche dans un guide d'onde 26. Ce guide d'onde 26 est par exemple un tunnel de section rectangulaire qui s'étend selon un rayon par rapport à l'axe A1 et qui débouche directement à l'intérieur de l'enceinte 14, au travers de la paroi latérale 18. Toutefois, l'invention pourrait aussi être mise en œuvre dans le cadre d'un dispositif muni d'une source de rayonnement de type radiofréquence, et/ou la source pourrait 10 aussi être agencée différemment, par exemple à l'extrémité axiale inférieure de l'enceinte 14.

A l'intérieur de l'enceinte 14, on trouve un tube 28 d'axe A1 qui est réalisé avec un matériau transparent pour les ondes électromagnétiques introduites dans l'enceinte 14 via le guide d'onde 26. On peut par exemple 15 réaliser le tube 28 en quartz. Ce tube 28 est destiné à recevoir un récipient 30 à traiter. Son diamètre interne doit donc être adapté au diamètre du récipient. Il doit de plus délimiter une cavité 32 dans laquelle il sera créé une dépression une fois le récipient à l'intérieur de l'enceinte.

Comme on peut le voir sur la figure, l'enceinte 14 est partiellement 20 refermée à son extrémité supérieure par une paroi supérieure 36 qui est pourvue d'une ouverture centrale de diamètre sensiblement égal au diamètre du tube 28 de telle sorte que le tube 28 soit totalement ouvert vers le haut pour permettre l'introduction du récipient 30 dans la cavité 32. Au contraire, on voit que la paroi inférieure métallique 20, à laquelle 25 l'extrémité inférieure du tube 28 est reliée de manière étanche, forme le fond de la cavité 32.

Pour refermer l'enceinte 14 et la cavité 32, le poste de traitement 10 comporte donc un couvercle 34 qui est mobile axialement entre une position haute (non représentée) et une position basse de fermeture 30 illustrée à la figure unique. En position haute, le couvercle est suffisamment dégagé pour permettre l'introduction du récipient 30 dans la cavité 32.

En position de fermeture, le couvercle 34 vient en appui de manière étanche contre la face supérieure de la paroi supérieure 36 de l'enceinte 35 14.

De manière particulièrement avantageuse, le couvercle 34 n'a pas comme seule fonction d'assurer la fermeture étanche de la cavité 32. Il porte en effet des organes complémentaires.

Tout d'abord, le couvercle 34 porte des moyens de support du récipient. Dans l'exemple illustré, les récipients à traiter sont des bouteilles en matériau thermoplastique, par exemple en polyéthylène téréphthalate (PET). Ces bouteilles comportent une collerette en excroissance radiale à la base de leur col de telle sorte qu'il est possible de les saisir à l'aide d'une cloche à griffes 54 qui vient s'engager ou s'encliquer autour du col, de préférence sous la collerette. Une fois portée par la cloche à griffes 54, la bouteille 30 est plaquée vers le haut contre une surface d'appui de la cloche à griffes 54. De préférence, cet appui est étanche de telle sorte que, lorsque le couvercle est en position de fermeture, l'espace intérieur de la cavité 32 est séparé en deux parties 10 par la paroi du récipient : l'intérieur et l'extérieur du récipient.

Cette disposition permet de ne traiter que l'une des deux surfaces (intérieure ou extérieure) de la paroi du récipient. Dans l'exemple illustré, on cherche à ne traiter que la surface interne de la paroi du récipient.

Ce traitement interne impose donc de pouvoir contrôler à la fois la pression et la composition des gaz présents à l'intérieur du récipient. Pour cela, l'intérieur du récipient doit pouvoir être mis en communication avec une source de dépression et avec un dispositif d'alimentation en fluide réactionnel 12. Ce dernier comporte donc une source de fluide réactionnel 16 relié par une tubulure 38 à un injecteur 62 qui est agencé selon l'axe A1 et qui est mobile par rapport au couvercle 34 entre une position haute escamotée (non représentée) et une position basse dans laquelle l'injecteur 62 est plongé à l'intérieur du récipient 30, au travers du couvercle 34. Une vanne commandée 40 est interposée dans la tubulure 38 entre la source de fluide 16 et l'injecteur 62. L'injecteur 62 peut être un tube à paroi poreuse qui permet d'optimiser la répartition de l'injection de fluide réactionnel dans la zone de traitement.

Pour que le gaz injecté par l'injecteur 62 puisse être ionisé et former un plasma sous l'effet du champ électromagnétique créé dans l'enceinte, il est nécessaire que la pression dans le récipient soit inférieure à la pression atmosphérique, par exemple de l'ordre de 10^{-4} bar. Pour mettre en communication l'intérieur du récipient avec une source de dépression

(par exemple une pompe), le couvercle 34 comporte un canal interne 64 dont une terminaison principale débouche dans la face inférieure du couvercle, plus précisément au centre de la surface d'appui contre laquelle est plaqué le col de bouteille 30.

5 On remarque que dans le mode de réalisation proposé, la surface d'appui n'est pas formée directement sur la face inférieure du couvercle mais sur une surface annulaire inférieure de la cloche à griffes 54 qui est fixée sous le couvercle 34. Ainsi, lorsque l'extrémité supérieure du col du récipient est en appui contre la surface d'appui, l'ouverture du récipient 30, 10 qui est délimitée par cette extrémité supérieure, entoure complètement l'orifice par lequel la terminaison principale débouche dans la face inférieure du couvercle 34..

Dans l'exemple illustré, le canal interne 64 du couvercle 24 comporte une extrémité de jonction 66 et le circuit de vide de la machine comporte 15 une extrémité fixe 68 qui est disposée de telle sorte que les deux extrémités 66, 68 soient en regard l'une de l'autre lorsque le couvercle est en position de fermeture.

La machine illustrée est prévue pour traiter la surface interne de récipients qui sont en matière relativement déformable. De tels récipients 20 ne pourraient pas supporter une surpression de l'ordre de 1 bar entre l'extérieur et l'intérieur de la bouteille. Ainsi, pour obtenir à l'intérieur de la bouteille une pression de l'ordre de 10^{-4} bar sans déformer la bouteille, il faut que la partie de la cavité 32 à l'extérieur de la bouteille soit, elle aussi, au moins partiellement dépressurisée. Aussi, le canal interne 64 du 25 couvercle 34 comporte, en plus de la terminaison principale, une terminaison auxiliaire (non représentée) qui débouche elle aussi au travers de la face inférieure du couvercle, mais radialement à l'extérieur de la surface annulaire d'appui sur laquelle est plaquée le col du récipient.

Ainsi, les mêmes moyens de pompage créent simultanément le vide 30 à l'intérieur et à l'extérieur du récipient.

Pour limiter le volume de pompage, et pour éviter l'apparition d'un plasma inutile à l'extérieur de la bouteille, il est préférable que la pression à l'extérieur ne descende pas en dessous de 0,05 à 0,1 bar, contre une pression d'environ 10^{-4} bar à l'intérieur. On constate de plus que les 35 bouteilles, même à parois minces, peuvent supporter cette différence de

pression sans subir de déformation notable. Pour cette raison, il est prévu de munir le couvercle d'une soupape commandée (non représentée) pouvant obturer la terminaison auxiliaire.

Le fonctionnement du dispositif qui vient d'être décrit peut donc être
5 le suivant.

Une fois le récipient chargé sur la cloche à griffes 54, le couvercle s'abaisse vers sa position de fermeture. Dans le même temps, l'injecteur s'abaisse au travers de la terminaison principale du canal 64, mais sans l'obturer.

10 Lorsque le couvercle en position de fermeture, il est possible d'aspirer l'air contenu dans la cavité 32, laquelle se trouve reliée au circuit de vide grâce au canal interne 64 du couvercle 34.

Dans un premier temps, la soupape est commandée pour être ouverte si bien que la pression chute dans la cavité 32 à la fois à
15 l'extérieur et à l'intérieur du récipient. Lorsque le niveau de vide à l'extérieur du récipient a atteint un niveau suffisant, le système commande la fermeture de la soupape. Il est alors possible de continuer le pompage exclusivement à l'intérieur du récipient 30.

Une fois la pression de traitement atteinte, le traitement peut
20 commencer selon le procédé de l'invention.

Selon l'invention, le procédé de dépôt comporte une première étape consistant à déposer directement sur le substrat, en l'occurrence sur la surface interne de la bouteille, une couche d'interface composée essentiellement de silicium, de carbone, d'oxygène, d'azote et
25 d'hydrogène. La couche d'interface pourra bien entendu comporter d'autres éléments en quantités faibles ou à l'état de traces, ces autres composants provenant alors d'impuretés contenus dans les fluides réactionnels utilisés ou tout simplement d'impuretés dues à la présence d'air résiduel encore présent en fin de pompage.

30 Pour obtenir une telle couche d'interface, il faut injecter dans la zone de traitement un mélange comportant un composé organosilicé, c'est-à-dire comportant essentiellement du carbone, du silicium, de l'oxygène et de l'hydrogène, et un composé azoté.

Le composé organosilicé peut par exemple être un organosiloxane et, de manière simple, le composé azoté peut être de l'azote. On peut

aussi envisager d'utiliser, en tant que composé organosilicé, un organosilazane qui contient au moins un atome d'azote.

Les organosiloxanes tels que l'hexamethyldisiloxane (HMDSO) ou le tétraméthylsiloxane (TMDSO) sont généralement liquides à température ambiante. Aussi, pour les injecter dans la zone de traitement, on peut soit utiliser un gaz porteur qui, dans un bulleur, se combine à des vapeurs de l'organosiloxane, ou tout simplement travailler à la pression de vapeur saturante de l'organosiloxane.

Si l'on utilise un gaz porteur, celui-ci pourra être un gaz rare tel que l'hélium ou l'argon. Toutefois, de manière avantageuse, on pourra tout simplement utiliser de l'azote gazeux (N₂) en tant que gaz porteur.

Selon un mode de réalisation préféré, cette couche d'interface est obtenue en injectant dans la zone de traitement, en l'occurrence le volume interne d'une bouteille plastique de 500 ml, un débit de 4 sccm (standard centimètre cube par minute) de HMDSO en utilisant de l'azote gazeux comme gaz porteur sous un débit de 40 sccm. La puissance micro-ondes utilisée est par exemple de 400 W et le temps de traitement de l'ordre de 0.5 seconde. De la sorte, on obtient, dans un dispositif du type de celui décrit plus haut, une couche d'interface dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques nanomètres seulement.

Différentes analyses permettent de mettre en évidence que la couche d'interface ainsi déposée contient bien entendu du silicium mais qu'elle est particulièrement riche en carbone et en azote. Elle contient aussi de l'oxygène et de l'hydrogène. Les analyses montrent aussi qu'il existe de nombreuses liaisons chimiques de type N-H.

A titre d'exemple, un échantillon d'une couche d'interface produite dans les conditions ci-dessus contenait environ 12% d'atomes de silicium, 35% d'atomes de carbone, 30% d'atomes d'oxygène et 23% d'atomes d'azote, sans compter les atomes d'hydrogène non visibles dans la méthode d'analyse (ESCA) utilisée pour parvenir à cette quantification. Sur le total des atomes composant la couche d'interface, les atomes d'hydrogène peuvent par exemple représenter 20%.

Ces données n'ont cependant qu'une valeur d'exemple correspondant à des paramètres précis du procédé de dépôt. Il a été constaté que, dans des conditions par ailleurs identiques à celles décrites plus haut, le débit d'azote pouvait varier entre 10 et 60 sccm sans que les

propriétés barrière du revêtement obtenu en soit modifiées de manière significative.

Des essais ont montré qu'il était possible, au cours de cette étape de dépôt de la couche d'interface, de remplacer l'azote gazeux (N₂) par de l'air (par exemple sous un débit de 40 sccm) dont on sait qu'il est composé à près de 80% d'azote.

Sur cette couche d'interface, il est alors possible de déposer une couche barrière de matériau SiO_x. Il existe de nombreuses techniques pour déposer un tel matériau par plasma basse pression. A titre d'exemple, on peut se contenter de rajouter au mélange HMDSO / N₂ décrit ci-dessus 80 sccm d'oxygène gazeux (O₂). Cet ajout peut se faire de manière instantané ou de manière progressive.

L'oxygène, largement excédentaire dans le plasma provoque l'élimination presque complète des atomes de carbone, d'azote et hydrogène qui sont apportés soit par le HMDSO soit par l'azote utilisé comme gaz porteur. On obtient ainsi un matériau SiO_x où x, qui exprime le rapport de la quantité d'oxygène par rapport à la quantité de silicium, est généralement compris entre 1.5 et 2.2 suivant les conditions opératoires utilisées. Dans les conditions données plus haut, on peut obtenir une valeur de x supérieure à 2. Bien entendu, comme au cours de la première étape, des impuretés dues au mode d'obtention peuvent s'incorporer en faibles quantités dans cette couche sans en modifier de manière significative les propriétés.

La durée de la seconde étape de traitement peut varier par exemple de 2 à 4 secondes. L'épaisseur de la couche barrière ainsi obtenue est donc de l'ordre 6 à 20 nanomètres.

Les deux étapes du procédé dépôt peuvent être réalisées sous la forme de deux étapes parfaitement séparées ou, au contraire, sous la forme de deux étapes enchaînées, sans que le plasma ne s'éteigne entre les deux.

Le revêtement barrière ainsi obtenu se révèle particulièrement performant. Ainsi, une bouteille standard en PET de 500 ml sur laquelle on a déposé un revêtement conformément aux enseignements de l'invention présente un taux de perméabilité correspondant à moins de 0.002 centimètre cube d'oxygène entrant dans la bouteille par jour.

Selon une variante de l'invention, il est possible de recouvrir la couche barrière d'une couche protectrice de carbone amorphe hydrogéné déposé par plasma basse pression.

Du document WO99/49991 on sait que le carbone amorphe hydrogéné peut être utilisé en tant que couche barrière. Cependant, pour obtenir de bonnes valeurs de barrière, il est nécessaire de déposer une épaisseur de l'ordre de 80 à 200 nanomètres, épaisseur à partir de laquelle la couche de carbone présente une coloration dorée non négligeable.

Dans le cadre de la présente invention, la couche de carbone déposée présente une épaisseur qui est de préférence inférieure à 20 nanomètres. A ce niveau d'épaisseur, l'apport de cette couche supplémentaire en termes de barrière aux gaz n'est pas déterminant, même si cet apport existe.

Le principal intérêt de l'adjonction d'une couche de carbone amorphe hydrogéné d'aussi faible épaisseur réside dans le fait que l'on a constaté que la couche de SiO_x ainsi protégée résiste mieux aux différentes déformations du substrat plastique. Ainsi, une bouteille plastique remplie d'un liquide carbonaté tel qu'un soda ou tel que de la bière est soumise à une pression interne de plusieurs bars qui peut conduire, dans le cas des bouteilles les plus légères, à un fluage de la matière plastique se traduisant par une légère augmentation du volume de la bouteille. On s'est aperçu que les matériaux denses tel que le SiO_x déposé par plasma basse pression présentent une élasticité beaucoup plus faible que celle du substrat plastique. Aussi, malgré la très forte adhésion au substrat, la déformation de ce dernier conduit à l'apparition de micro fissures dans le revêtement, ce qui en détériore les propriétés barrières.

Au contraire, en appliquant un couche de carbone amorphe hydrogéné en tant que couche protectrice, on s'est aperçu que le revêtement ainsi constitué présente une dégradation beaucoup moins importantes de ses propriétés barrières lorsque le substrat est déformé.

A titre d'exemple, cette couche de carbone amorphe hydrogéné peut être produite en introduisant, dans la zone de traitement, de l'acétylène gazeux sous un débit d'environ 60 sccm pendant une durée de l'ordre de 0.2 seconde. La couche protectrice ainsi déposée est suffisamment mince pour que sa coloration soit à peine discernable à l'œil nu, tout en accroissant de manière significative la résistance globale du revêtement.

- La couche d'interface selon l'invention peut être caractérisée par une teneur relativement élevée en azote, par exemple entre 10 et 25 % du nombre total d'atomes de la couche. La couche contient également une relativement grande proportion d'atomes d'hydrogène. La présence 5 simultanée de ces deux composants dans la couche d'interface permet d'obtenir un revêtement qui, en plus des bonnes propriétés d'adhésion au substrat, présente de très bonnes propriétés en termes de barrière aux gaz, ce qui n'est par exemple pas le cas lorsque les couches d'interface sont déposées sans azote.
- 10 Ce phénomène est d'autant plus remarquable que la couche d'interface selon l'invention ne possède en elle-même pratiquement aucune propriété de barrière aux gaz et que, de plus, elle ne présente pas de bonnes caractéristiques de résistance à l'abrasion ou aux attaques chimiques.

REVENDICATIONS

5

1. Procédé mettant en œuvre un plasma à faible pression pour déposer un revêtement barrière sur un substrat à traiter, du type dans lequel le plasma est obtenu par ionisation partielle, sous l'action d'un champ électromagnétique, d'un fluide réactionnel injecté sous faible 10 pression dans une zone de traitement,

caractérisé en ce qu'il comporte au moins une étape consistant à déposer sur le substrat une couche d'interface qui est obtenue en portant à l'état de plasma un mélange comportant au moins un composé organosilicé et un composé azoté, et une étape consistant à déposer, sur la couche 15 d'interface, une couche barrière, composée essentiellement d'un oxyde de silicium de formule SiO_x.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé azoté est de l'azote gazeux.

20

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le mélange utilisé pour déposer la couche d'interface comporte en outre un gaz rare qui est utilisé comme gaz porteur pour provoquer l'évaporation du composé organosilicé.

25

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'azote est utilisé comme gaz porteur pour provoquer l'évaporation du composé organosilicé.

30

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche d'interface est comprise entre 2 et 10 nanomètres

35

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche barrière est obtenue par dépôt par plasma

à basse pression d'un composé organosilicé en présence d'un excès d'oxygène.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
5 caractérisé en ce que le composé organosilicé est un organosiloxane.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce que la couche barrière présente une épaisseur comprise
entre 8 et 20 nanomètres.

10 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce que les étapes s'enchaînent en continu de telle sorte
que, dans la zone de traitement, le fluide réactionnel demeure à l'état de
plasma lors de la transition entre les deux étapes.

15 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce qu'il comporte une troisième étape au cours de laquelle
la couche barrière est recouverte d'une couche protectrice de carbone
amorphe hydrogéné.

20 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la
couche protectrice présente une épaisseur inférieure à 10 nanomètres.

25 12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la
couche protectrice est obtenue par dépôt par plasma à basse pression d'un
composé hydrocarboné.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce que le substrat est constitué d'une matière polymère.

30 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il est mis
en œuvre pour déposer un revêtement barrière sur la face interne d'un
réciipient en matière polymère.

35 15. Revêtement barrière déposé sur un substrat par plasma à basse
pression, caractérisé en ce qu'il comporte une couche barrière, composée

essentiellement d'un oxyde de silicium de formule SiO_x, et en ce que, entre le substrat et la couche barrière, le revêtement comporte une couche d'interface qui est composée essentiellement de silicium, de carbone, d'oxygène, d'azote et d'hydrogène.

5

16. Revêtement selon la revendication 15, caractérisé en ce que la couche d'interface qui est obtenue en portant à l'état de plasma un mélange comportant au moins un composé organosilicé et un composé azoté.

10

17. Revêtement selon l'une des revendications 15 ou 16, caractérisé en ce que le composé azoté est de l'azote gazeux.

15

18. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche d'interface est comprise entre 2 et 10 nanomètres.

20

19. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que la couche barrière est obtenue par dépôt par plasma à basse pression d'un composé organosilicé en présence d'un excès d'oxygène.

25

20. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, caractérisé en ce que le composé organosilicé est un organosiloxane.

25

21. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 15 à 20, caractérisé en ce que la couche barrière présente une épaisseur comprise entre 8 et 20 nanomètres.

30

22. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 15 à 21, caractérisé en ce que la couche barrière est recouverte d'une couche protectrice de carbone amorphe hydrogéné.

35

23. Revêtement selon la revendication 22, caractérisé en ce que la couche protectrice présente une épaisseur inférieure à 10 nanomètres.

24. Revêtement selon la revendication 22, caractérisé en ce que la couche protectrice est obtenue par dépôt par plasma à basse pression d'un composé hydrocarboné.

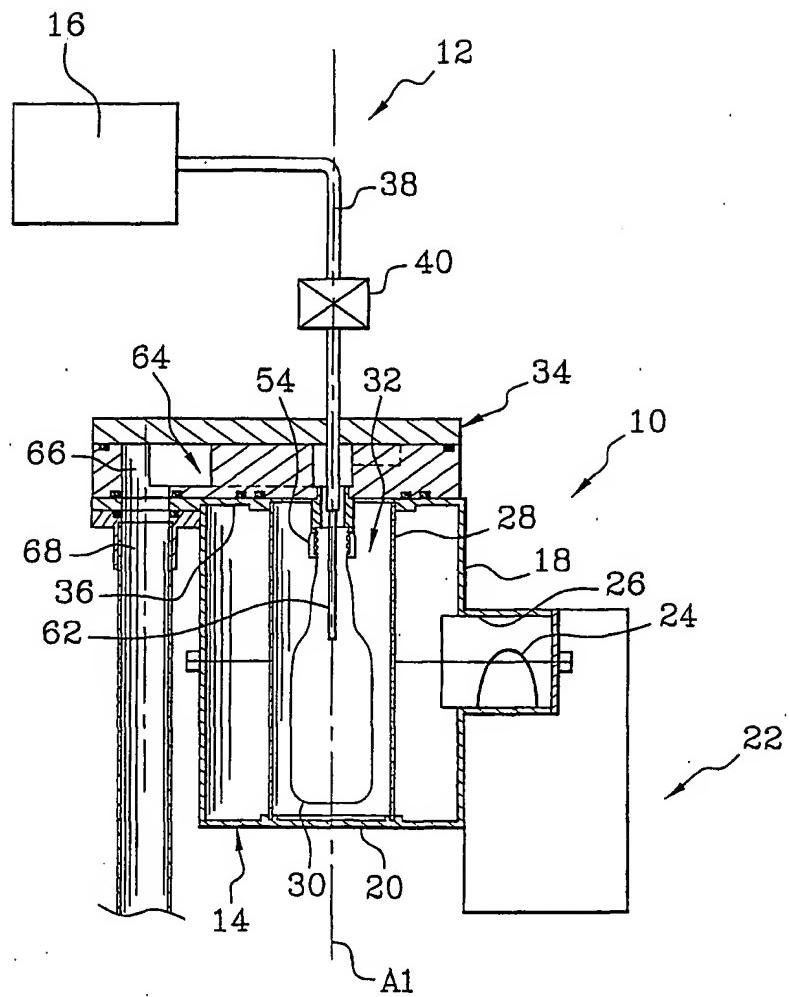
5 25. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 15 à 24, caractérisé en ce qu'il est déposé sur un substrat en matière polymère.

10 26. Récipient en matière polymère, caractérisé en ce qu'il est recouvert sur au moins une de ses faces d'un revêtement barrière conforme à l'une quelconque des revendications 15 à 25.

27. Récipient selon la revendication 26, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'un revêtement barrière sur sa face interne.

15 28. Récipient selon l'une des revendications 26 ou 27, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une bouteille en polyéthylène téréphthalate.

1 / 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/FR 01/02368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B05D7/24 B05D7/00 C23C16/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 B05D C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|---|
| Y | <p>WO 97 13802 A (DOW CHEMICAL CO) 17 April 1997 (1997-04-17)</p> <p>claims 1,2,4; example 1 ---</p> | 1-4,6,7, 13,15, 19,20,26 |
| Y | <p>US 4 830 873 A (BENZ GERHARD ET AL) 16 May 1989 (1989-05-16)</p> <p>cited in the application examples column 6, line 37 - line 49 claims 1,11 ---</p> | 1-4,6,7, 13,15, 19,20,26 |
| A | <p>FR 2 776 540 A (SIDEL SA) 1 October 1999 (1999-10-01)</p> <p>cited in the application claims --- ---</p> | 10, 12-14, 22,24, 27,28 -/- |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

| | |
|---|--|
| Date of the actual completion of the International search | Date of mailing of the International search report |
| 7 December 2001 | 14/12/2001 |

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Slembrouck, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/FR 01/02368

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| A | EP 0 787 824 A (BECTON DICKINSON CO) 6 August 1997 (1997-08-06) claims; examples | 1-5 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'ional Application No
PCT/FR 01/02368

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---|------------------|--|--|--|
| WO 9713802 | A | 17-04-1997 | AU BR CN EP JP WO US | 7435896 A 9611084 A 1199410 A ,B 0854891 A1 11513713 T 9713802 A1 5718967 A | 30-04-1997 13-07-1999 18-11-1998 29-07-1998 24-11-1999 17-04-1997 17-02-1998 |
| US 4830873 | A | 16-05-1989 | DE AT DE WO EP IT JP JP | 3413019 A1 28412 T 3560351 D1 8504601 A1 0177517 A1 1183527 B 6011806 B 61501781 T | 17-10-1985 15-08-1987 27-08-1987 24-10-1985 16-04-1986 22-10-1987 16-02-1994 21-08-1986 |
| FR 2776540 | A | 01-10-1999 | FR AU BG BR CN EP WO NO PL | 2776540 A1 2938999 A 104787 A 9909196 A 1298328 T 1068032 A1 9949991 A1 20004779 A 343173 A1 | 01-10-1999 18-10-1999 31-05-2001 05-12-2000 06-06-2001 17-01-2001 07-10-1999 24-11-2000 30-07-2001 |
| EP 0787824 | A | 06-08-1997 | AU BR CA EP JP KR SG TW | 1235497 A 9700743 A 2194318 A1 0787824 A2 9324137 A 219874 B1 67969 A1 434301 B | 07-08-1997 06-10-1998 31-07-1997 06-08-1997 16-12-1997 01-09-1999 19-10-1999 16-05-2001 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Internationale No
PCT/FR 01/02368

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B05D7/24 B05D7/00 C23C16/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B05D C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|---|
| Y | WO 97 13802 A (DOW CHEMICAL CO) 17 avril 1997 (1997-04-17) revendications 1,2,4; exemple 1 ----- | 1-4, 6, 7, 13, 15, 19, 20, 26 |
| Y | US 4 830 873 A (BENZ GERHARD ET AL) 16 mai 1989 (1989-05-16) cité dans la demande exemples colonne 6, ligne 37 - ligne 49 revendications 1,11 ----- | 1-4, 6, 7, 13, 15, 19, 20, 26 |
| A | FR 2 776 540 A (SIDEL SA) 1 octobre 1999 (1999-10-01) cité dans la demande revendications ----- ----- | 10, 12-14, 22, 24, 27, 28 -/- |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 décembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/12/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patenlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Slembrouck, I

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Délégation Internationale No
PCT/FR 01/02368

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| A | EP 0 787 824 A (BECTON DICKINSON CO) 6 août 1997 (1997-08-06) revendications; exemples ----- | 1-5 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Date Internationale No
 PCT/FR 01/02368

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | | Date de publication |
|---|---|------------------------|--|--|--|
| WO 9713802 | A | 17-04-1997 | AU BR CN EP JP WO US | 7435896 A 9611084 A 1199410 A ,B 0854891 A1 11513713 T 9713802 A1 5718967 A | 30-04-1997 13-07-1999 18-11-1998 29-07-1998 24-11-1999 17-04-1997 17-02-1998 |
| US 4830873 | A | 16-05-1989 | DE AT DE WO EP IT JP JP | 3413019 A1 28412 T 3560351 D1 8504601 A1 0177517 A1 1183527 B 6011806 B 61501781 T | 17-10-1985 15-08-1987 27-08-1987 24-10-1985 16-04-1986 22-10-1987 16-02-1994 21-08-1986 |
| FR 2776540 | A | 01-10-1999 | FR AU BG BR CN EP WO NO PL | 2776540 A1 2938999 A 104787 A 9909196 A 1298328 T 1068032 A1 9949991 A1 20004779 A 343173 A1 | 01-10-1999 18-10-1999 31-05-2001 05-12-2000 06-06-2001 17-01-2001 07-10-1999 24-11-2000 30-07-2001 |
| EP 0787824 | A | 06-08-1997 | AU BR CA EP JP KR SG TW | 1235497 A 9700743 A 2194318 A1 0787824 A2 9324137 A 219874 B1 67969 A1 434301 B | 07-08-1997 06-10-1998 31-07-1997 06-08-1997 16-12-1997 01-09-1999 19-10-1999 16-05-2001 |